

添加化学改良剂对海南岛砖红壤中铅的化学形态与转化的影响

岳 平

(海南省环境科学研究院, 海南 海口 570206)

摘 要:采用土培试验和连续提取-原子吸收分光光度法,研究了海南岛花岗岩砖红壤中重金属 Pb 的 6 种形态(水溶态 Pb、交换态 Pb、碳酸盐结合态 Pb、铁锰氧化物结合态 Pb、有机质结合态 Pb 和残余态 Pb)、外源 Pb 污染对土壤 Pb 形态的影响以及化学修复剂磷、钙、硫对土壤 Pb 形态的影响。结果表明,在供试原土壤中,重金属 Pb 的化学形态以结合态和残余态为主,土壤有效态 Pb 含量较低,其中:残余态 Pb>有机质结合态 Pb>铁锰氧化物结合态 Pb>碳酸盐结合态 Pb>交换态 Pb >水溶态 Pb,说明土壤 Pb 的环境风险较低。当外源 Pb 以离子态污染土壤时,土壤中 6 种形态 Pb 的含量均有明显上升,且随时间推移,外源 Pb 污染土壤中 Pb 的化学形态发生了连续变化,有:水溶态 Pb 和交换态 Pb 的比例持续下降,碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 的比例持续上升,有机质结合态 Pb 和残余态 Pb 的比例则有先升后略有下降再趋于稳定的趋势;土壤中 Pb 主要以铁锰氧化结合态累积,并有:铁锰结合态 Pb >残余态 Pb >有机态 Pb >碳酸盐结合态 Pb >交换态 Pb >水溶态 Pb 的趋势。向污染土壤施加化学改良剂过磷酸钙、硫化钠和石灰,能显著降低水溶态 Pb 和交换态 Pb 的含量,可使有机结合态 Pb、碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 含量下降,而残余态 Pb 有增加的趋势。化学改良剂的加入可使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,从而可抑制重金属 Pb 由土壤向植物体系的迁移,有利于植物安全生产。

关键词:海南岛;砖红壤;重金属 Pb;化学改良剂;形态;转化

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1791-05

Chemical Forms and Transformations of Pb in Granitic Latosol on Hainan Island Through Adding Chemical Amendments

YUE Ping

(Environmental Science Research Institute of Hainan Province, HaiKou 570206, China)

Abstract: The transformation processes of Pb in granitic latosol on Hainan island were characterized and the effect of exotic Pb and three soil amendments on its chemical forms in the soil studied. Results show that a major fraction of Pb in the original tested soils is in bond form and residual form and the content of available form is low, which indicates a low environmental risk. The percentage of Pb in different forms increased in the order: residual> organic>Fe-Mn oxide> carbonate>exchangeable>water soluble form. The percentage of Pb in six forms in the soil increased significantly when exotic Pb enters soil in the ion form. As time goes, the chemical forms in the exotic Pb polluted soil change continuously as followed: (1) the percentage of water soluble form and exchangeable form decreased; (2) the percentage of carbonate and Fe-Mn oxide forms increased; (3) the tendency of the percentage of residual, organic forms shaped as inverted“U”; (4) Fe-Mn oxide form was cumulated in the soil and the percentage of Pb in different forms increased in the order: Fe-Mn oxide>residual> organic> carbonate>exchangeable>water soluble form. The application of three soil amendments (calcium superphosphate, lime, sodium sulphide) can significantly reduce the percentage of Pb in water soluble and exchangeable forms. The tendency indicates that soil amendents can reduce the percentage of Pb in effective forms and activity of Pb, which restrain the transfer of Pb from soil to plant and ensures the safety of plants.

Keywords: Hainan island; granite latosol; heavy metal Pb; chemical amendment; form; transform

收稿日期: 2007-10-29

基金项目: 科技基础性工作和社会公益研究专项(2004DIB3J073)

作者简介: 岳 平(1966—),男,学士,高级工程师,主要从事环境科学研究。E-mail: twh1229@163.com

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of the tested Granite latosol								
土壤类型	采样地点	pH	有机质/g·kg ⁻¹	交换性酸/cmol·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	粘粒/%	Fe ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	T-Pb/mg·kg ⁻¹
花岗岩砖红壤	海南那大	4.8	9.6	0.71	9.24	62.0	13.4	35.860

表 2 供试土壤中 Pb 的化学形态

Table 2 Chemical forms of Pb in the soil							
土壤 Pb 化学形态	总 Pb	水溶态 Pb	交换态 Pb	碳酸盐结合态 Pb	氧化物结合态 Pb	有机质结合态 Pb	残余态 Pb
/mg·kg ⁻¹	35.860	0.145	1.567	4.126	7.671	10.487	11.864
/%	100	0.4	4.37	11.5	21.39	29.24	33.08

土壤中重金属主要来源于大气沉降、水和固体废物及不当生产活动,重金属污染土壤后会沿食物链进入植物体而对人畜产生危害。进入土壤中的重金属可以水溶态、交换态、碳酸盐结合态、有机质结合态、氧化物结合态和残余态等形态存在^[1]。重金属在土壤中的形态和比例直接影响它们在土壤中的迁移和生物有效性。土壤重金属的形态组成与重金属的性质、积累量、土壤物质组成和性质等有关^[2~6]。由于砖红壤是海南岛区内最主要的地带性土壤,其在地表的出露面积达到 53.42%,主要分布于海拔 400 m 以下的低丘农业土壤地带。展开砖红壤中重金属 Pb 的化学形态、外源 Pb 在土壤中的动态变化及转化趋势、化学修复剂对土壤中重金属 Pb 形态转化影响的研究,对于探索海南省砖红壤地区污染土壤修复和农产品安全具有特别重要的意义。

1 材料与方法

供试土壤为花岗岩砖红壤,供试土样为表土(0~20 cm),采样地点和土壤性质见表 1。样品按常规方法处理^[7],土壤 pH 采用酸度计测定;有机质含量用重铬酸钾氧化法测定;交换性酸用 1 mol·L⁻¹KCl 交换,标准碱滴定;阳离子交换量用 NH₄OAc 法测定;颗粒组成用比重计法测定;游离氧化铁用 DCB 提取,比色法测定。

通过称风干磨细过 2 mm 筛的土样 1 500 g 并置于塑料盆中,外源重金属 Pb 加入土样中的量分别为 40 mg·kg⁻¹。化学改良剂石灰、硫化钠和过磷酸钙分别按 25 g·盆⁻¹、1.2 g·盆⁻¹和 50 g·盆⁻¹添加。保持土壤水分约为田间持水量的 40%~50%,于 25~30 ℃室温下培养。分别在 7、14、21 和 28 d 取代表性土样,采用 Tessier 分级^[2]连续提取分析重金属形态及动态变化。

重金属的形态分级采用 Tessier 分级的方法^[8],共分为交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机质结

合态和残余态 5 种组分,依次用 1 mol·L⁻¹ MgCl₂、1 mol·L⁻¹ NaOAc (pH5)、0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH HCl+HOAc (25%)(pH2,加热)和 30% H₂O₂ (pH2)+0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ (加热)+3.2 mol·L⁻¹ NH₄OAc 提取交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态和有机结合态重金属。总量和残余态元素含量用 HNO₃ 微波炉消化,提取物和消化物中 Pb 浓度均用石墨炉-原子吸收光谱法测定,重复 5 次。

本研究采用国际通用 SAS 统计软件和 Microsoft Excel 软件进行试验数据的处理及相关统计分析,采用 Tukey 的 Q 测验法进行多重比较检验处理间差异程度。

2 结果与分析

2.1 原土中重金属 Pb 的形态组成

由表 2 可知,供试原土壤中重金属 Pb 的化学形态以结合态和残余态为主,土壤有效态 Pb 含量较低,其所占比例关系为:残余态 Pb>有机质结合态 Pb>铁锰氧化物结合态 Pb>碳酸盐结合态 Pb>交换态 Pb>水溶态 Pb。土壤中交换态 Pb 和水溶态 Pb 比例较低,表明土壤中重金属的生物有效性较低,说明现状条件下土壤 Pb 的环境风险较低。

2.2 外源 Pb 在土壤中的形态转化

表 3 和图 1 表明,与原土比较,当外源重金属 Pb 以离子态进入土壤后,土壤中 6 种形态 Pb 的含量均有明显上升。

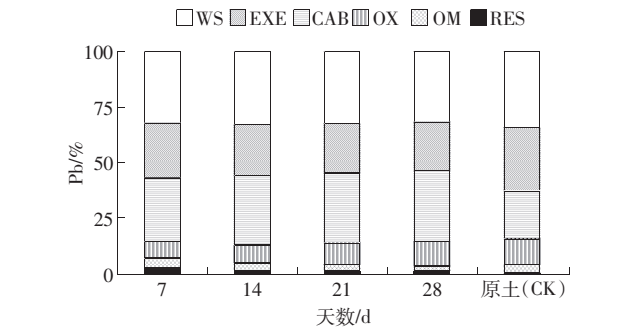
外源 Pb 污染土壤中重金属化学形态及各部分所占比例也随时间推移发生了连续变化。水溶态 Pb 和交换态 Pb 的比例持续下降;碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 的比例持续上升;有机质结合态 Pb 和残余态 Pb 的比例则有先升后略有下降再趋于稳定的趋势。表明随着时间的推移,进入土壤中的 Pb 的化学形态及含量由易于被植物吸收的水溶态和交换态

表 3 持续时间对土壤重金属 Pb 形态的影响($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Effects of culture time on chemical forms of Pb($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

培养时间/d	水溶态 Pb	交换态 Pb	碳酸盐结合态 Pb	氧化物结合态 Pb	有机质结合态 Pb	残余态 Pb
7	1.980a	3.704a	5.398a	21.371a	18.149a	23.581a
14	1.345b	2.613b	6.089b	23.362b	16.990b	24.067b
21	1.285c	2.207c	7.342c	23.568c	16.401c	23.726c
28	1.106d	2.102d	7.867d	24.013d	16.564d	23.203d
原土 (CK)	0.145e	1.567e	4.126e	7.671e	10.487e	11.864e

注:同一竖列的不同字母表示用 Q 测验检验处理间差异程度,a、b、c、d、e 表示 5%水平上的差异显著性水平。

转化为不易被植物吸收的碳酸盐结合态形式,再逐渐通过土壤胶体吸附、络合和化学反应转化为难于被植物吸收的铁锰氧化物结合态。说明在热带 Pb 污染土壤中,由于旺盛的土壤呼吸和土壤中存在大量的铁锰三氧化物胶体,使土壤中碳酸盐态 Pb 与铁锰氧化态 Pb 比例持续上升,外源 Pb 污染土壤中 Pb 的化学形态以趋向于形成活性较低的铁锰氧化态结合态,表现出外源 Pb 在土壤环境中具有持续老化的趋势。重金属在土壤中的老化现象也是土壤自净能力的一种表现形式。



WS为水溶态,EXE 为交换态,CAB 为碳酸盐结合态,OX 为氧化物结合态,OM 为有机质结合态,RES 为残余态

图 1 外源 Pb 在土壤中的形态转化
Figure 1 exotic Pb forms in the soil

2.3 化学改良剂对土壤中 Pb 形态的影响

从表 4 可见,对外源 Pb 污染的土壤施加化学改良剂后,土壤中重金属 Pb 的化学形态发生了重大改变。研究表明,施加前土壤中各形态 Pb 的含量为铁锰结合态 Pb >残余态 Pb >有机态 Pb >碳酸盐结合态 Pb >交换态 Pb >水溶态 Pb。对污染土壤施加化学改良剂过磷酸钙、硫化钠和石灰均能显著增加土壤中残渣态 Pb 的含量,同时减少其他形态铅的含量。研究表明对土壤中水溶态 Pb 的修复效果:硫化钠>石灰>过磷酸钙;对交换态 Pb 的修复效果:石灰>过磷酸钙>硫化钠;对碳酸盐结合态 Pb 修复效果:过磷酸钙>硫化

钠>石灰;对铁锰氧化物结合态 Pb 的修复效果:石灰>硫化钠>过磷酸钙;对有机结合态 Pb 的修复效果:石灰>硫化钠>过磷酸钙;对残余态 Pb 的修复效果:过磷酸钙>石灰>硫化钠。

实验结果表明,3 种改良剂的加入对 Pb 污染土壤均有明显的缓解作用,主要表现在水溶态 Pb、可交换态 Pb、有机结合态 Pb、碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 含量下降,残余态 Pb 含量的增加。说明化学改良剂的加入可使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,从而可抑制重金属 Pb 由土壤向植物体系的迁移,有利于植物安全生产。

表 4 3 种化学改良剂对土壤 Pb 形态的影响($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 4 Effect of three kinds of soil amendment on chemical forms of Pb($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化学形态	污染土	过磷酸钙处理	石灰处理	硫化钠处理
水溶态 Pb	1.106a	0.903b	0.837c	0.409d
交换态 Pb	2.107a	1.297b	1.182c	1.430d
碳酸盐结合态 Pb	7.467a	4.166b	5.976c	4.756d
铁锰结合态 Pb	24.193a	20.094b	17.102c	18.805d
有机态 Pb	16.564a	12.948b	11.786c	12.655d
残渣态 Pb	22.703a	36.171b	36.301c	37.845d
总 Pb	74.140	73.579	73.184	75.900

注:(1)表中数据均为第 30 d 测定值;(2)同一行的不同字母表示用 Q 测验检验处理间差异程度,a、b、c、d 表示 5%水平上的差异显著性水平。

3 讨论

外源重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,可形成不同的化学形态,并表现出不同的活性。土壤的酸碱性质、氧化还原性质、胶体的含量和组成、气候、水文、生物等条件是土壤中重金属存在形态的重要影响因素。土壤重金属形态与重金属在土壤中的迁移性、可给性、活性以及污染土壤修复过程有密切关系。

王新、周启星研究表明^[9],沉淀与溶解过程是影响重金属在土壤环境中动态与归趋的非常基本的污染过程,也是重金属在土壤中的主要环境过程之一。对于重金属 Pb 来说,土壤溶液中 Pb 的浓度和活度直接影响到其迁移性,土壤介质中 Pb 化合物的沉淀或矿物可以部分溶解于水或土壤溶液中并转化为 Pb^{2+} 而随水分移动发生迁移;相反,土壤溶液中存在的 Pb^{2+} 可与土壤介质中的其他各种化学成分(如 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 等)发生化学反应形成沉淀而被土壤固相固定,构成土壤 Pb 的溶解/沉淀的动态过程。

王碧玲等^[10]、桑爱云等^[11]研究表明,向 Pb 污染土壤中加入化学改良剂可促使化学沉淀生成与沉淀老化。老化作用过程是指土壤污染物随着接触时间增加,其生物有效性和可浸提性下降的过程,老化现象是重金属与土壤胶体之间存在的主要环境过程之一。通常,老化过程与吸附-解吸、络合/螯合-解离、溶解/沉淀、共沉淀以及固化等过程密不可分,经常伴随这些过程而发生。老化过程的重要性在于它可以显著影响化学污染物在土壤环境中的动态行为与归宿,从而影响其生物有效性。土壤重金属胶体的老化现象及老化进程与土壤水分变化、温度变化及持续时间长短有关。

但是,以磷酸钙、石灰、硫化钠等化学沉淀剂作为修复添加剂治理重金属污染土壤时,它不能改变重金属的总量,而只是通过改变重金属在土壤-植物系统中的形态来降低重金属的生物有效性或生物毒性。因此,研究化学沉淀剂修复污染土壤的效果及与重金属的作用机制时,实际上重点研究的是化学沉淀剂施入污染土壤后重金属在土壤中的形态变化。

投加化学沉淀剂稳定土壤中重金属的反应机理和影响因素是比较复杂的。漆智平等^[12]的研究表明,热带的可变电荷土壤中存在大量的铁、锰、铝等氧化物及高岭石胶体,可与进入土壤的重金属生成铁锰铝氧化物结合态重金属,从而降低其生物有效性。在热带土壤中,土壤表层温度和水分的变化较大,土壤表层温度升降产生的土壤胶体脱水作用以及土壤水分强烈蒸发作用可导致胶体老化作用增强,也有助于降低重金属的生物有效性。由于土壤水分强烈蒸发作用导致土壤胶体老化作用增强,有助于降低重金属的生物有效性。土壤环境频繁的干湿变化可促进铁锰氧化物结合态重金属的老化作用,从而加强其化学修复作用。

雷鸣等^[13]研究认为,通过添加化学改良剂固定土

壤中重金属元素,达到降低重金属迁移性和生物有效性的方法,由于操作方便和效果快速,使其在污染土壤治理过程中尤其在耕作土壤中的面源污染的治理上有着不可代替的作用。但是,化学改良剂只是显著降低土壤重金属的有效性,不能改变重金属在土壤中的总量。同时,为修复重金属污染土壤而添加高量的磷肥、石灰或硫化钠等物质,是否会引起土壤微量元素养分失衡从而导致其他营养元素吸收的缺乏,这方面可能存在较大的环境风险。

4 结论

(1)在供试海南岛花岗岩砖红壤中重金属 Pb 的化学形态以结合态和残余态为主,土壤有效态 Pb 含量较低,其所占比例关系为:残余态 Pb>有机质结合态 Pb>铁锰氧化物结合态 Pb>碳酸盐结合态 Pb>交换态 Pb>水溶态 Pb。

(2)外源 Pb 进入土壤后,可使土壤中各形态的 Pb 含量显著上升,加大了对土壤污染的危害。外源 Pb 污染土壤中重金属化学形态及各部分所占比例也随时间推移发生了连续变化。水溶态 Pb 和交换态 Pb 的比例持续下降;碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 的比例持续上升;有机质结合态 Pb 和残余态 Pb 的比例则有先升后略有下降再趋于稳定的趋势。土壤 Pb 主要在铁锰氧化结合态累积。

(3)向 Pb 污染土壤投加过磷酸钙、石灰、硫化钠后,水溶态 Pb、可交换态 Pb、有机结合态 Pb、碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 含量下降,残余态 Pb 含量增加。说明化学改良剂的加入可使土壤 Pb 的有效态含量降低、活性下降,从而可抑制重金属 Pb 由土壤向植物体系的迁移,有利于植物安全生产。

参考文献:

- [1] Kabata Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants[M] (2nd Edition). Boca Raton, USA: CRC Press. 1992. 324.
- [2] 方利平, 章明奎, 陈美娜, 等. 长三角和珠三角农业土壤中铅、铜、镉的化学形态与转化[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(4): 39-41.
FANG Li -ping, ZHANG Ming -kui, CHEN Mei -na, et al. Chemical forms and transformations of Pb, Cu and Cd in agricultural soils of Changjiang and Zhujiang deltas[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(4): 39-41.
- [3] 白世强, 卢升高. 洛阳城区及郊区土壤中 Pb 的分布特征及化学形态研究[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 544-547.
BAI Shi -qiang, LU Sheng -gao. The Distribution and chemical speciation of lead in urban and suburb soil of Luoyang City[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3): 544-547.

- [4] 韩东昱, 龚庆杰, 岑 况. 北京市公园土壤铜铅含量及化学形态分布特征[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 31–35.
HAN Dong-yu, GONG Qing-jie, CEN Kuang. Concentration and chemical speciation of copper and lead in soils of urban parks in Beijing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(3): 31–35.
- [5] 王美青, 章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 603–609.
WANG Mei-qing, ZHANG Ming-kui. Concentrations and chemical associations of heavy metals in urban and suburban soils of the Hangzhou City, Zhejiang Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(5): 603–609.
- [6] 卢 瑛, 龚子同, 张甘霖. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 131–136.
LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin. The chemical speciation of heavy metals of urban soil in nanjing[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 131–136.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 12–147.
LU Ru-kun. The Analysis Methods of Soils Their Agrochemistries[M]. Beijing: Agricultural Press of China, 2000. 12–147.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–850.
- [9] 王 新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541–545.
WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, 22(5): 541–545
- [10] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1189–1194.
WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, SUN Ye-fang, et al. Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1189–1194.
- [11] 桑爱云, 夏伟林, 王 华, 等. 不同改良剂对铅污染砖红壤的修复效果[J]. 中国农学通报, 2007, 23(8): 503–506.
SANG Ai-yun, XIA Wei-lin, WANG Hua, et al. Study on the remediation effect of different ameliorant to the Pb polluted in granitic latosol[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(8): 503–506.
- [12] 漆智平. 热带土壤学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2007. 256–260.
QI Zhi-ping. Tropical pedology[M]. Beijing: Agricultural University Press of China, 2007. 256–260.
- [13] 雷 鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551–1556.
LEI Ming, LIAO Bo-han, QIN Pu-feng. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(5): 1551–1556.